

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-335164

(43)Date of publication of application : 07.12.1999

(51)Int.Cl.

C04B 35/495  
B01D 53/22  
C04B 35/50  
C25B 13/04  
H01B 1/06  
H01M 8/12

(21)Application number : 10-237620

(71)Applicant : TAKITA YUSAKU  
ISHIHARA TATSUKI  
MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 24.08.1998

(72)Inventor : ISHIHARA TATSUKI  
TAKITA YUSAKU

(30)Priority

Priority number : 09234838	Priority date : 29.08.1997	Priority country : JP
10 79583	26.03.1998	JP
10 81185	27.03.1998	JP

(54) OXIDE IONIC CONDUCTOR AND USE THEREOF

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an oxide ionic conductor having high heat resistance, scarcely being influenced by an oxygen partial pressure and capable of manifesting high oxide ionic (mixed) conductivity by providing a composition in which a part of the site A in a rare earth gallate-based oxide represented by  $ABO_3$  of a perovskite type structure is replaced with an alkaline earth metal and a part of the site B therein is replaced with a nontransition metal such as Mg.

**SOLUTION:** This oxide ionic conductor is represented by the general formula:  $Ln_{1-x}A_xGa_{1-y-z}B_1yB_2zO_3$  [ $Ln$  is one or more kinds of La, Ce, Pr, Nd and Sm; A is one or more kinds of Sr, Ca and Ba; B1 is one or more kinds of Mg, Al and In; B2 is one or more kinds of Co, Fe, Ni and Cu; (x) is 0.05-0.3; (y) is 0-0.29; (z) is 0.01-0.3; [(y)+(z)] is 0.025-0.3]. The oxide ionic conductor is useful as an electrolyte for a solid oxide type fuel cell, a gas sensor such as an oxygen sensor and an oxygen separation membrane for an electrochemical type oxygen pump.

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 1 1 - 3 3 5 1 6 4

(43)公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 1 2 月 7 日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C04B 35/495			C04B 35/00	J
B01D 53/22			B01D 53/22	
C04B 35/50			C04B 35/50	
C25B 13/04	301		C25B 13/04	301
H01B 1/06			H01B 1/06	A

審査請求 未請求 請求項の数 1 3 O L (全 1 2 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平 1 0 - 2 3 7 6 2 0

(22)出願日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 8 月 2 4 日

(31)優先権主張番号 特願平 9 - 2 3 4 8 3 8

(32)優先日 平 9 (1 9 9 7) 8 月 2 9 日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平 1 0 - 7 9 5 8 3

(32)優先日 平 1 0 (1 9 9 8) 3 月 2 6 日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平 1 0 - 8 1 1 8 5

(32)優先日 平 1 0 (1 9 9 8) 3 月 2 7 日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 5 9 2 0 5 1 2 7 9  
滝田 祐作  
大分県大分市宮崎台 3 丁目 4 番 3 3 号

(71)出願人 5 9 4 0 1 7 6 0 6  
石原 達己  
大分県大分市鷺野 9 5 9 番地 2 2 号

(71)出願人 0 0 0 0 0 6 2 6 4  
三菱マテリアル株式会社  
東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号

(72)発明者 石原 達己  
大分県大分市鷺野 9 5 9 番地 2 2 号

(72)発明者 滝田 祐作  
大分県大分市宮崎台 3 丁目 4 番 3 3 号

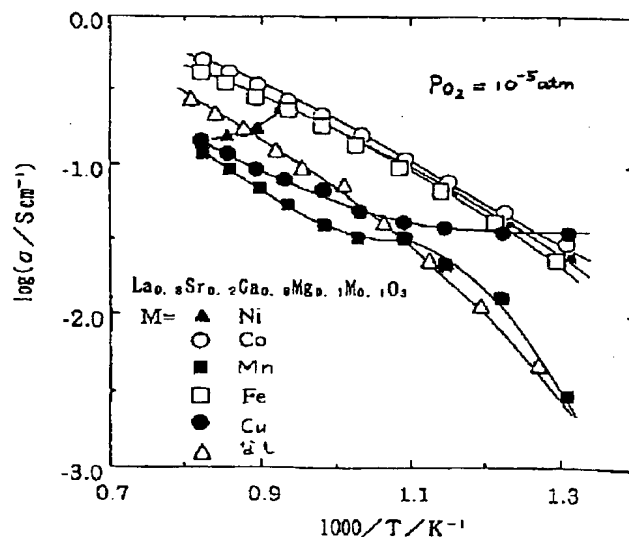
(74)代理人 弁理士 広瀬 章一

(54)【発明の名称】 酸化物イオン伝導体とその用途

## (57)【要約】

【課題】 安定化ジルコニアより高い酸化物イオン伝導性を示し、耐熱性が高く、低温でもイオン伝導性が高く、イオン伝導性の酸素分圧依存性が小さく、かつイオン伝導性と電子伝導性の比率が自由に制御可能な、固体酸化物型燃料電池の電解質もしくは空気極、酸素センサー等に有用で、酸素分離膜にも使用可能な酸化物イオン伝導体を提供する。

【解決手段】 一般式： $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{Ga}_{1-y}\text{B}_1\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ;  $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ;  $\text{B}_1=\text{Mg}, \text{Al}, \text{In}$ ;  $\text{B}_2=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ;  $x=0.05\sim 0.3$ ;  $y=0\sim 0.29$ ;  $z=0.01\sim 0.3$ ;  $y+z=0.025\sim 0.3$ 。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式： $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{B}_1\text{B}_2\text{O}_z$  で示される酸化物イオン伝導体。式中、

$\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  の 1 種もしくは 2 種以上； $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$  の 1 種もしくは 2 種以上； $\text{B}_1=\text{Mg}, \text{Al}, \text{In}$  の 1 種もしくは 2 種以上； $\text{B}_2=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$  の 1 種もしくは 2 種以上； $x=0.05\sim 0.3$ ； $y=0\sim 0.29$ ； $z=0.01\sim 0.3$ ； $y+z=0.025\sim 0.3$ 。

【請求項 2】  $y\geq 0.025$ 、 $z\leq 0.15$ である、酸化物イオン伝導性の高い請求項 1 記載の酸化物イオン伝導体。

【請求項 3】  $z>0.15$ である、電子-イオン混合伝導性を示す請求項 1 記載の酸化物イオン伝導体。

【請求項 4】  $\text{Ln}=\text{La}$  および／または  $\text{Nd}$ 、 $\text{A}=\text{Sr}$ 、 $\text{B}_1=\text{Mg}$ 、 $\text{B}_2=\text{Co}$ 、 $x=0.10\sim 0.25$ 、 $y=0\sim 0.17$ 、 $z=0.02\sim 0.15$ 、 $y+z=0.10\sim 0.25$ である、請求項 1 記載の酸化物イオン伝導体。

【請求項 5】  $\text{Ln}=\text{La}$ 、 $\text{A}=\text{Sr}$ 、 $\text{B}_1=\text{Mg}$ 、 $\text{B}_2=\text{Fe}$ 、 $x=0.1\sim 0.3$ 、 $y=0.025\sim 0.29$ 、 $z=0.01\sim 0.15$ 、 $y+z=0.035\sim 0.3$ である、請求項 2 記載の酸化物イオン伝導体。

【請求項 6】  $x=0.15\sim 0.25$ 、 $y=0.09\sim 0.24$ 、 $z=0.01\sim 0.05$ 、 $y+z=0.10\sim 0.25$ である、請求項 5 記載の酸化物イオン伝導体。

【請求項 7】 請求項 2、4、5 または 6 記載の酸化物イオン伝導体からなる電解質を備えた固体酸化物型燃料電池。

【請求項 8】 請求項 3 記載の酸化物イオン伝導体を含む空気極を備えた固体酸化物型燃料電池。

【請求項 9】 請求項 2、4、5 または 6 記載の酸化物イオン伝導体からなる電解質と、請求項 3 記載の酸化物イオン伝導体を含む空気極とを備えた、固体酸化物型燃料電池。

【請求項 10】 (1)  $\text{Ni}$  と、(2) 一般式： $\text{Ce}_{1-m}\text{C}_m\text{O}_z$  (式中、 $\text{C}$  は  $\text{Sm}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Y}$  および  $\text{Ca}$  の 1 種もしくは 2 種以上を意味し、 $m=0.05\sim 0.4$ ) で示される化合物とからなる燃料極を備えた、請求項 7～9 のいずれか 1 項に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 11】 請求項 2、4、5 または 6 記載の酸化物イオン伝導体からなるガスセンサー。

【請求項 12】 請求項 2、4、5 または 6 記載の酸化物イオン伝導体からなる電気化学的酸素ポンプ用酸素分離膜。

【請求項 13】 請求項 3 記載の酸化物イオン伝導体からなるガス分離膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ペロブスカイト型構造をとる希土類ガレート系の新規な酸化物イオン伝導体に関する。本発明の酸化物イオン伝導体は、酸素分圧にあまり影響されずに非常に高い酸化物イオン伝導性あ

るいは酸化物イオン混合伝導性を示し、燃料電池の電解質または空気極、酸素センサー等のガスセンサー、電気化学式酸素ポンプ等の酸素分離膜、およびガス分離膜等として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】 電子性電気伝導が低く、主に酸化物イオン ( $\text{O}^{2-}$ ) の移動により電気伝導性を示す酸化物イオン伝導体は、一般に  $\text{O}^{2-}$  空孔を生ずるように他金属をドーブした金属酸化物からなり、固体酸化物型 (固体電解質型) 燃料電池 (SOFC) の電解質、酸素センサー等のガスセンサー、電気化学式酸素ポンプ用酸素分離膜等への応用が試みられてきた。

【0003】 酸化物イオン伝導体の代表例は、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) に少量の  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  などの 2 価または 3 価金属酸化物を固溶させた、安定化ジルコニアと呼ばれる立方晶系ホタル石型の固溶体である。安定化ジルコニアは、耐熱性に優れている上、酸素雰囲気から水素雰囲気までの全ての酸素分圧下で酸化物イオン伝導性が支配的であって、酸素分圧が低下してもイオン輪率 (電気伝導性に占める酸化物イオン伝導性の割合) が低下しにくい。

【0004】 そのため、安定化ジルコニアは、ジルコニア (酸素) センサーとして、製鋼をはじめとする種々の工業プロセスの制御や、自動車エンジンの燃焼 (空燃比) 制御に広く利用されている。また、開発中の 1000℃ 前後で作動する固体酸化物型燃料電池 (SOFC) にも電解質として用いられている。しかし、安定化ジルコニアの酸化物イオン伝導性は十分には高くなく、特に温度が低くなると伝導性が不足する。例えば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  安定化ジルコニアのイオン伝導度は、1000℃ では  $10^{-1}$  S/cm であるが、500℃ では  $10^{-4}$  S/cm に低下するので、使用温度が最低でも 800℃ 以上という高温に制限される。

【0005】 安定化ジルコニアを凌ぐ非常に高い酸化物イオン伝導性を示すホタル石型酸化物として、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を固溶させた  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系酸化物がある。この酸化物は酸化物イオン伝導性は非常に高いものの、融解温度が 850℃ 弱と低いことから耐熱性が不十分である。その上、還元性雰囲気によく、酸素分圧が下がると  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{2+}$  の変化により n 型の電子性電気伝導が現れ、さらに酸素分圧が下がって純水素雰囲気になると金属にまで還元されてしまうので、固体酸化物型燃料電池には使用できない。

【0006】 その他のホタル石型酸化物イオン伝導体のうち、 $\text{ThO}_2$  系酸化物は酸化物イオン伝導性が安定化ジルコニアよりずっと低い上、低酸素分圧では電子性電気伝導が支配的になるので、イオン輪率が著しく低下する。 $\text{CeO}_2$  系酸化物は安定化ジルコニアを凌ぐ酸化物イオン伝導性を示すものの、酸素分圧が  $10^{-12}$  気圧以下に下がると  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  の変化により n 型の電子性電気伝導が現れ、やはりイオン輪率が大きく下がる。

【0007】ホタル石型以外の結晶構造をとる酸化物イオン伝導体として、 $\text{PbWO}_4$ 、 $\text{LaAlO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$  が知られているが、これらはいずれも酸化物イオン伝導性が低い上、低酸素分圧下では半導性が現れて電子性電気伝導が主になり、イオン輸率が低下する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上に説明したように、安定化ジルコニアより酸化物イオン伝導性の高い酸化物イオン伝導体は知られているものの、耐熱性が不十分であったり、低酸素分圧では電子性電気伝導が支配的になりイオン輸率が大きく低下するため、固体酸化物型燃料電池の電解質や酸素センサーといった用途には適していなかった。

【0009】本発明は、安定化ジルコニアより高い酸化物イオン伝導性を示し、耐熱性が高く、高温はもちろん、温度が低下しても酸化物イオン伝導性が高く、さらに好ましくは酸素雰囲気から水素雰囲気までのあらゆる酸素分圧で（即ち、酸素分圧が低くても）イオン輸率の低下が小さく、酸化物イオン伝導が支配的であるか、又は混合イオン伝導性を示す酸化物イオン伝導体を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決する目的で研究を進める中で、ペロブスカイト型構造の $\text{ABO}_3$ （式中、Aは1種もしくは2種以上のランタノイド系希土類金属、BはGa）で示される希土類ガレート系酸化物において、Aサイトの希土類金属の一部をアルカリ土類金属で、および/またはBサイトのGa原子の一部をMg、In、Alといった非遷移金属で置換すると、高い酸化物イオン伝導性を示す材料が得られることを見出した。中でも、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ で示される材料が高い酸化物イオン伝導性を示した。

【0011】図1に、この化合物の電気伝導性を従来の酸化物イオン伝導体と比較したグラフを示す。このグラフからわかるように、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ は、従来の代表的な安定化ジルコニアである $\text{Y}_2\text{O}_3$ 安定化ジルコニアや $\text{CaO}$ 安定化ジルコニアに比べて非常に高い伝導性（電気伝導性、以下同じ）を示す。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系酸化物はこれよりさらに高い伝導性を示すが、上述したように耐熱性が不十分である上、還元雰囲気に弱いため、酸化物イオン伝導体としての実用化は困難である。

【0012】本発明者らはさらに酸化物イオン伝導性が高い材料について探究した結果、上記の希土類ガレート系酸化物のBサイトに少量の特定の遷移金属を含有させると、酸化物イオン伝導性がさらに向上し、低温でも高い酸化物イオン伝導性を示すことを見出し、本発明に到達した。

【0013】ここに、本発明は、下記一般式で示される酸化物イオン伝導体である。

$\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{Ga}_{1-y}\text{B}_1\text{B}_2\text{O}_3 \quad \cdots \quad \text{①}$

①式中、 $\text{Ln}=\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ の1種もしくは2種以上； $\text{A}=\text{Sr}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ の1種もしくは2種以上； $\text{B}_1=\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ の1種もしくは2種以上； $\text{B}_2=\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ の1種もしくは2種以上； $x=0.05\sim 0.3$ ； $y=0\sim 0.29$ ； $z=0.01\sim 0.3$ ； $y+z=0.025\sim 0.3$ 。

【0014】本発明において、「酸化物イオン伝導体」とは、実質的な酸化物イオン伝導性を示す電気伝導性材料を意味する。即ち、電気伝導性の大部分を酸化物イオン伝導性が占める狭義の酸化物イオン伝導体だけでなく、場合により電子-イオン混合伝導体（または酸化物イオン混合伝導体）と呼ばれる、電子伝導性と酸化物イオン伝導性の両方が大きな割合を占める材料も、本発明では酸化物イオン伝導性を示す材料として、酸化物イオン伝導体に含める。

【0015】電気伝導性の大部分を酸化物イオン伝導性が占める狭義の酸化物イオン伝導体の場合、イオン輸率（電気伝導性に占める酸化物イオン伝導性の割合）は好ましくは0.7以上であり、より好ましくは0.9以上である。一方、電子-イオン混合伝導体の場合には、イオン輸率は好ましくは0.1~0.7、より好ましくは0.2~0.6である。

【0016】本発明によればまた、上記の酸化物イオン伝導体を電解質または空気極に使用した固体酸化物型燃料電池、この酸化物イオン伝導体からなるガスセンサー、電気化学的酸素ポンプ用酸素分離膜、ならびにガス濃度差を利用するガス分離膜も提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】上記①式で示される本発明の酸化物イオン伝導体は、ペロブスカイト型結晶構造を持ち、 $\text{ABO}_3$ で示されるペロブスカイト型結晶のAサイトを上記一般式のLn原子とA原子が占め、そのBサイトを残りのGa原子、 $\text{B}_1$ 原子、および $\text{B}_2$ 原子が占めている。なお、 $\text{B}_1$ 原子は無くてもよい。

【0018】本来は3価金属が占めるA、B両サイトの一部を2価金属（例えば、Aサイトを占める上記A原子、Bサイトを占める $\text{B}_1$ のMg）または遷移金属（Bサイトを占める $\text{B}_2$ 原子）が占めることにより、酸素空孔を生じ、この酸素空孔により酸化物イオン伝導性が現れる。従って、酸素原子数はこの酸素空孔の分だけ減少することになる。

【0019】即ち、①式では酸素原子数が3であるように表示されているが、実際には酸素原子数は3以下である。但し、酸素空孔の数は添加原子（A、 $\text{B}_1$ 、 $\text{B}_2$ ）の種類のみならず、温度、酸素分圧、 $\text{B}_2$ 原子の種類・量によっても変動するため、正確に表示することは困難である。そのため、本明細書のペロブスカイト型材料を示す化学式では、酸素原子比の数値を便宜上3として表示する。

【0020】上の①式において、Lnはランタノイド系希土類金属であり、Aはアルカリ土類金属であり、 $\text{B}_1$ は非

遷移金属であり、B2は遷移金属である。即ち、本発明の酸化物イオン伝導体は、ランタノイド・ガレート ( $\text{LnGaO}_3$ ) を基本構造とし、これにアルカリ土類金属 (A)、非遷移金属 (B1)、および遷移金属 (B2) の3種類、またはアルカリ土類金属 (A) および遷移金属 (B2) の2種類の原子をドーブした、5元系 ( $\text{Ln} + \text{A} + \text{Ga} + \text{B1} + \text{B2}$ ) または4元系 ( $\text{Ln} + \text{A} + \text{Ga} + \text{B2}$ ) の複合酸化物である。以下、この複合酸化物を5/4元系複合酸化物ということがある。

【0021】  $\text{Ln} + \text{A} + \text{Ga} + \text{B1}$  の4元系複合酸化物 (その代表例は上記  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ ) も、図1に示したように、安定化ジルコニアより高い酸化物イオン伝導性を示す優れた酸化物イオン伝導体である。これを本発明では対照4元系複合酸化物という。本発明によれば、この対照4元系複合酸化物のB1原子の一部または全部を遷移金属 (B2原子) で置換することにより、一般に対照4元系複合酸化物よりさらに高い酸化物イオン伝導性を示す酸化物イオン伝導体を得られる。

【0022】 図2に、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$  の対照4元系複合酸化物のMgの一部を遷移金属 (図2の一般式では、Mと表示) で置換して5元系にした本発明の酸化物イオン伝導体 ( $\text{Ln}$ がLa、AがSr、B1がMg、B2がM原子) の電気伝導性を示す。

【0023】 この図からわかるように、B2原子 (図2の一般式ではM) がCoまたはFeであると、どの温度でも対照4元系複合酸化物より非常に高い電気伝導性を示す。特に対照4元系複合酸化物では低温側 (横軸の値が1.1以上、約630℃以下) で伝導性の低下が大きいため、低温側ではCoまたはFeの含有による伝導性の向上が大きくなる。B2原 (M) 子がNiの場合には、横軸が約0.9以上 (温度約840℃以下) において伝導性が対照4元系複合酸化物の伝導性を超えるようになる。B2原子がCuの場合には、横軸が約1.1以上 (温度約630℃以下) において伝導性が対照4元系複合酸化物の伝導性を超えるようになり、注目すべきことに、これより温度が下がっても伝導性が低下せず、ほぼ一定であるため、横軸が1.3以上 (温度約500℃以下) では図中で最も高い伝導性を示すようになる。

【0024】 従って、B2原子がNiやCuの場合には、比較的低温側で酸化物イオン伝導体として使用することが好ましい。但し、図2において比較の対象とした対照4元系複合酸化物 ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ ) は、図1に示したように、横軸が1.0を超える高温側でも安定化ジルコニアより非常に高い伝導性を示すので、B2原子がNiやCuの場合の場合でも、安定化ジルコニアに比べれば、低温側のみならず、高温側でも伝導性は十分に高いといえる。

【0025】 これに対し、B2原子の遷移金属がMnであると、横軸が1.1以下の高温側では対照4元系複合酸化物より伝導性が低く、横軸が1.1以上の低温側でも対照4

元系複合酸化物と伝導性が同程度であって、Mgの一部を遷移金属で置換することによる伝導性の向上がどの温度でも実質的に得られない。従って、遷移金属のB2原子としては、対照4元系複合酸化物に比した伝導性の向上が少なくとも一部の温度で得られる、Co、Fe、Ni、Cuから選んだ1種もしくは2種以上とする。

【0026】 各サイトにおけるドーブ原子、即ち、AサイトにおけるA原子の原子比 (x)、またはBサイトにおけるB1原子+B2原子の合計原子比 (y+z) が上記の範囲外になると、本発明の5/4元系複合酸化物の電気伝導性あるいはイオン輸率が低下する。

【0027】 図3は、A原子 (Sr) の割合を変化させた場合の伝導性を示し、A原子の原子比 (x) が0.05~0.3 (=Ln原子の原子比が0.7~0.95) の範囲を外れると、伝導性が低下することがわかる。

【0028】 図4(a) は、B1原子+B2原子の合計原子比 (y+z、但しy:z=11.5:8.5) を変化させた場合の伝導性を示す。この合計値が大きくなるにつれて伝導性が増大する。しかし、図4(b) に示すようにy+zの値が増加するとイオン輸率の低下が認められ、0.3 (=Gaの原子比が0.7) を越えるとイオン輸率が0.7を下回るようになる。

【0029】 Bサイトの2種類のドーブ原子のうちB2原子については、図5に示すように、B2原子 (Co) の原子比であるz値が増大するほど、電気伝導性は高くなる。これは、B2原子が遷移金属であり、原子価の変動によりn型またはp型の電子性電気伝導を発現し易いため、この原子が多くなるほど電子性電気伝導が増大して、電気伝導性が高くなるためである。それに伴って、酸化物イオン伝導性の割合 (イオン輸率) が低下する。

【0030】 図5からわかるように、z値が0.15以下の5元系複合酸化物であれば、イオン輸率が0.7以上となり、特にz値が0.10以下であるとイオン輸率は0.9以上と高く、前述した狭義の酸化物イオン伝導体として機能する。但し、この場合はBサイトに非遷移金属であるB1原子がある程度含まれていないと、電子性電気伝導の寄与の割合を0.3以下に維持できない。このような材料は、後述するように、固体酸化物型燃料電池の電解質、ガスセンサー、電気化学的酸素ポンプ用酸素分離膜などとして有用である。

【0031】 一方、z値が0.15を超えると、イオン輸率が0.7以下に下がって、電子-イオン混合伝導体として機能するようになる。前述したように、このような材料も本発明では酸化物イオン伝導体の中に含める。注目すべきことに、z値が0.2 (即ち、y値=0)、つまりMg (B1原子) が完全にCo (B2原子) で置換された4元系の複合酸化物でも、イオン輸率は約0.3にとどまり、なお電子-イオン混合伝導体 (即ち、酸化物イオン混合伝導体) として十分に機能し、前述したように伝導性は最も高くなる。このような混合伝導体は、後述するように、

10

20

30

40

50

固体酸化物型燃料電池の空気極またはガス分離膜に有用である。

【0032】上記①式において好ましい組成は次の通りである。 $L_n = La$ 、 $Nd$ またはこれらの混合物、特に $La$ 、 $A = Sr$ 、 $B1 = Mg$ 、 $B2 = Co$ 、 $x = 0.10 \sim 0.25$ 、特に $0.17 \sim 0.22$ 、 $y = 0 \sim 0.17$ 、特に $0.09 \sim 0.13$ 、 $y + z = 0.10 \sim 0.25$ 、特に $0.15 \sim 0.20$ 。

【0033】 $z$ 値は、高い酸化物イオン伝導性（イオン輸率が0.7以上、好ましくは0.9以上）を持つ狭義の意味での酸化物イオン伝導体として機能させる場合、 $z = 0.02 \sim 0.15$ 、特に $0.07 \sim 0.10$ であることが好ましい。一方、電子-イオン混合伝導体として機能させたい場合には、 $z$ 値は $0.15 < z \leq 0.3$ であり、好ましくは $0.15 < z \leq 0.25$ である。

【0034】本発明の1好適態様にあつては、 $L_n = La$ 、 $A = Sr$ 、 $B1 = Mg$ 、 $B2 = Fe$ 、 $x = 0.1 \sim 0.3$ 、 $y = 0.025 \sim 0.29$ 、 $z = 0.01 \sim 0.15$ 、 $y + z = 0.035 \sim 0.3$ である。即ち、この酸化物イオン伝導体は、次の②式で示される。

【0035】

$La_{1-x}Sr_xGa_{1-y-z}Mg_yFe_zO_3 \cdots \textcircled{2}$

式中、 $x = 0.1 \sim 0.3$ ； $y = 0.025 \sim 0.29$ ； $z = 0.01 \sim 0.15$ ； $y + z = 0.035 \sim 0.3$ 。

【0036】②式で示される酸化物イオン伝導体は、酸素分圧にほとんど依存せずに高い電気伝導性を示す。この電気伝導性には、高酸素分圧下でわずかにP型半導性が寄与するもの、 $1 \sim 10^{-11}$  atm の広い酸素分圧（即ち、還元性雰囲気から酸化性雰囲気に及ぶ酸素分圧）で、酸化物イオン伝導性が支配的であり、かつ電気伝導性のイオン輸率が0.9以上と高い。このように酸素分圧に関係なく高いイオン輸率を示し、同時に電気伝導性も高いことから、本発明の酸化物イオン伝導体の電気伝導性の向上は、主に酸化物イオン伝導性の向上によるものと考えられる。

【0037】図6に、 $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y-z}Mg_yFe_zO_3$ で示される対照4元系複合酸化物のMgの一部をFeで置換した5元系複合酸化物（即ち、 $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y-z}Mg_yFe_zO_3$ ）の電気伝導性（950℃、酸素分圧 $= 10^{-5}$  atm）を示す。この図からわかるように、 $z = 0$ の対照4元系複合酸化物に比べて、Mgの一部をFeで置換すると一般に電気伝導性が高くなり、電気伝導性は $z = 0.01 \sim 0.05$ の範囲で特に高く、 $z = 0.03$ 付近で最高値に達することがわかる。

【0038】図7(a)は、 $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y-z}Mg_yFe_zO_3$ （ $z = 0.03, 0.05, 0.1, 0.15$ ）で示される②式で示される5元系複合酸化物と、 $z = 0$ の4元系複合酸化物の電気伝導性の温度変化（アレニウスプロット）を、図7(b)は②式で $z = 0.03$ の5元系複合酸化物と関連化合物の電気伝導性の酸素分圧依存性をそれぞれ示す。この図からわかるように、この5元系複合酸化物は広い温度および酸素分圧の範囲で高い電気伝導性を示し、かつ電

気伝導度が酸素分圧依存性をほとんど示さないことから0.9以上の高いイオン輸率を示すことがわかる。

【0039】従って、この5元系複合酸化物は、固体酸化物型燃料電池の電解質、ガスセンサー、電気化学的酸素ポンプ用酸素分離膜などとして有用である。酸化物イオン伝導性が安定化ジルコニアより高く、かつ温度や酸素分圧による変化が小さいため、安定化ジルコニアより性能の優れた製品を与えることができよう。

【0040】上記②式において好ましい組成は次の通りである。 $x = 0.15 \sim 0.25$ 、特に $0.17 \sim 0.22$ 、 $y = 0.09 \sim 0.24$ 、特に $0.10 \sim 0.20$ 、 $z = 0.01 \sim 0.05$ 、特に約0.03、 $y + z = 0.10 \sim 0.25$ 、特に $0.15 \sim 0.22$ 。

【0041】本発明の酸化物イオン伝導体は、成分元素の各酸化物の粉末を所定の配合割合でよく混合した混合物を適宜手段で成形し、焼成して焼結させることにより製造することができる。原料粉末としては、酸化物以外に、焼成中に熱分解して酸化物になる前駆物質（例、炭酸塩、カルボン酸等）も使用できる。焼結のための焼成温度は1200℃以上、好ましくは1300℃以上であり、焼成時間は数時間ないし数十時間である。焼成時間を短縮するため、原料混合物を焼結温度より低温で予備焼成してもよい。この予備焼成は、例えば、500～1300℃で1～10時間程度加熱することにより実施できる。予備焼成した混合物を、必要であれば粉碎した後、成形し、最終的に焼結させる。成形は、一軸圧縮成形、静水圧プレス、押出し成形、テープキャスト成形などの適宜の粉体成形手段を採用できる。予備焼成も含めて焼成雰囲気は、空気等の酸化性雰囲気か不活性ガス雰囲気が好ましい。

【0042】本発明の酸化物イオン伝導体のうち、 $y$ 値が0.025以上で、かつ $z$ 値が0.15以下の5元系のものは、電気伝導性において酸化物イオン伝導性が支配的（即ち、イオン輸率が0.7以上）であり、上記の狭義の酸化物イオン伝導体となる。この材料は、従来は安定化ジルコニアが使用されてきた各種の酸化物イオン伝導体の用途（例、SOFCの電解質、ガスセンサー）に利用できる。本発明のこの種の酸化物イオン伝導体は、酸化物イオン伝導性が安定化ジルコニアより高く、低温でも作動可能であることから、安定化ジルコニアより性能の優れた製品を与えるものと期待される。

【0043】YSZのような酸化物イオン伝導体の応用分野は広範囲に及んでいるが、重要な用途の1つが固体酸化物型（固体電解質型）燃料電池（SOFC）の電解質である。現時点で最も開発が進んでいるSOFCは、 $Y_2O_3$ 安定化ジルコニア（YSZ）の薄膜を電解質とし、空気極（カソード）には電子性電気伝導を示すペロブスカイト型材料（例、Sr含有LaMnO<sub>3</sub>）、燃料極（アノード）にはNi等の金属またはNi-YSZなどのサーメットを用いた電池構成をとる。YSZの伝導性が低温では低いことと、1000℃付近では排ガスの熱を利用したタービン発電機の運転を行うコージェネレーションによる発電効率の増大が可能となる

ことから、YSZ を電解質とするSOFCは1000℃前後の高温で作動させるように設計されている。

【0044】SOFCは電解質の抵抗損による電圧降下が大きく、薄膜ほど高出力が得られる。そのため、電解質のYSZは30~50 $\mu$ m程度の薄膜で使用されている。しかし、それでもなおYSZの酸化物イオン伝導度が小さいため、実用上十分な性能を得るために約1000℃に加熱する必要がある。膜厚30 $\mu$ m厚の薄膜YSZで作動温度1000℃における実用的な出力密度は、0.35 W/cm<sup>2</sup>程度と報告されている。これより電池の出力を高くするか、作動温度を低くするために、数 $\mu$ mないし10 $\mu$ m程度という薄さのYSZ薄膜を使用した実験例が報告されているが、このような薄膜では電解質に求められるガス不透過性が不確実となり、信頼性の面で望ましくない。

【0045】本発明の5元系ペロブスカイト型酸化物からなる狭義の酸化物イオン伝導体は、YSZより酸化物イオン伝導性が非常に高いものを得ることができるので、例えば厚さ0.5 mm (=500  $\mu$ m) という焼結法で製造可能な厚膜の電解質を用いてSOFCを構成した場合でも、上記のYSZ薄膜より高い出力を得ることができる。この場合の最大出力密度は、B2原子の種類や原子比によっても異なるが、30 $\mu$ m厚のYSZ薄膜を用いたSOFCと比べて、作動温度1000℃でもこれを凌ぎ、作動温度800℃では数倍(例、3倍またはそれ以上)も大きくなる。或いは、厚さ約200  $\mu$ mの膜で用いれば、600℃ないし700℃という低温において、30 $\mu$ m厚のYSZ膜が1000℃で発揮するのと同等の出力密度を得ることができる。

【0046】本発明の酸化物イオン伝導体をSOFCの電解質に用いる場合、使用する具体的な材料は、作動温度に応じて選択すればよい。例えば、コジェネレーションとして排ガスによるタービン発電を同時に行う場合には、1000℃前後の高い作動温度が必要であるので、このような高温で高い酸化物イオン伝導性を示す、B2原子がCoまたはFe、特にCoである5元系複合酸化物を電解質に使用することが好ましい。一方、作動温度が800℃程度であれば上記以外にB2原子がNiであるものも使用でき、さらに作動温度が600℃以下であればB2原子がCuであるものも使用できる。

【0047】作動温度が例えば600~700℃と低くても、水蒸気または他の排ガスによる発電を同時に行うか、或いは熱源としてのエネルギー有効利用を同時に達成することで、SOFCの発電効率はそれほど低下しない。このように作動温度が低くなると、SOFCの構造材料にステンレス鋼等の鉄鋼材料を使用でき、作動温度が1000℃前後の場合のNi-Cr合金やセラミックといった材料に比べて材料費が著しく低減するという利点もある。従来のYSZでは、このような低温で作動させるSOFCを構築することはできなかったが、本発明によればこのような低温作動型から高温作動型まで、使用環境に合わせて多様なSOFCを構築することが可能となる。

【0048】特に上記②式で示される5元系複合酸化物からなる酸化物イオン伝導体は、高い酸化物イオン伝導性を示す温度範囲が広いため、600~700℃という比較的低い作動温度から1000℃前後の高い作動温度のいずれの温度においてもSOFCの電解質として十分に機能する。従って、電解質としてこの酸化物イオン伝導体を選択した場合には、この材料だけで低温作動型から高温作動型までの多様なSOFCを構築することができる。

【0049】前述したように、本発明の5元系複合酸化物は、YSZに比べて酸化物イオン伝導性が非常に高いため、電解質を厚くして、例えば0.5 mm程度の焼結体から製造することが可能となるため、機械的強度、寿命が大幅に向上し、しかもYSZを電解質とする場合より最大出力密度の高いSOFCを製造することができる。

【0050】本発明の5元系の酸化物イオン伝導体を電解質とするSOFCの電極は特に制限されず、従来のSOFCに利用されている電極材料を使用できる。例えば、空気極をSm<sub>0.2</sub>La<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>、Sr<sub>0.2</sub>La<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>、CoO<sub>3</sub>から、燃料極をNi金属から構成できる。この電池構成をとると、特に低温での出力が増大し、800℃でも1.5 W/cm<sup>2</sup>を超える高い最大出力密度が得られ、さらには600℃でも比較的高い出力密度が得られるので、600℃またはそれ以下という従来は不可能であった低温作動が可能となる固体酸化物型燃料電池が作製可能となるものと期待される。燃料極は、電極過電圧を低減させるため、Ni-CeO<sub>2</sub>等のサーメットでもよい。特に好ましい空気極と燃料極については後述する。

【0051】YSZの現時点で最も大きな用途は酸素センサーであり、自動車の空燃比制御に大量に使用されているほか、製鋼等の工業プロセスの制御にも利用されている。この酸素センサーは固体電解質酸素センサーと呼ばれ、酸素濃淡電池の原理により酸度濃度を測定するものである。即ち、酸化物イオン伝導体からなる材料の両端に酸素ガス分圧の差があると、材料内部に酸化物イオンが拡散して酸素濃淡電池を構成するため、両端に電極をつけて起電力を測定することにより酸素分圧を測定することが可能となる。固体電解質酸素センサーは、酸素ガス以外にSO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>といった酸素含有ガスのセンサーとしても利用できる。

【0052】YSZからなる酸素センサーは、比較的安価ではあるが、低温では酸化物イオン伝導性が低下するため、600℃以上の高温でしかセンサーを使用できず、用途が制限されていた。これに対し、酸化物イオン伝導性が支配的な本発明の5元系の酸化物イオン伝導体(y $\geq$ 0.025、z $\leq$ 0.15、上記②式で示されるものも含む)は、YSZより高い酸化物イオン伝導性を示すので、ガスセンサー、特に酸素センサーとして有用であり、低温でも酸化物イオン伝導性が高いことから600℃以下でも十分に使用可能なガスセンサーとなる。

【0053】酸化物イオン伝導性が支配的である本発明の5元系の酸化物イオン伝導体(y $\geq$ 0.025、z $\leq$ 0.1

5、上記②式で示されるものも含む)は、電気化学的酸素ポンプ用酸素分離膜としても使用できる。酸化物イオン伝導体からなる分離膜の両側に電位差を与えると、内部を酸化物イオンが移動して電流が流れ、酸素が片側の面から反対側の面に1方向に流れるようになる。これが酸素ポンプである。例えば、空気を流すと、反対側の面から酸素が富化された空気が得られるので、酸素分離膜として利用されている。

【0054】このような酸素分離膜は、例えば軍用航空機やヘリコプターなどで、周囲の希薄空気から酸素富化空気を作るのに利用されている。医療用酸素ポンプの代替品としても応用可能性があると考えられる。

【0055】また、電子-イオン混合伝導性(即ち、イオン輸率が0.7以下)を示す本発明の5/4元系ペロブスカイト型酸化物イオン伝導体( $z > 0.15$ )は、酸素に電子付与するイオン化触媒として機能し、集電体として機能するのに必要な電子伝導性と、酸化物イオンを電解質に送りこむための酸化物イオン伝導体として機能するのに十分な酸化物イオン伝導性の両方を示すので、前述したSOFCの空気極の材料に適しており、空気極の少なくとも一部をこの材料から構成することが好ましい。

【0056】特に、SOFCの電解質を、前述した酸化物イオン伝導性が支配的な狭義の酸化物イオン伝導体である本発明の5元系材料(①式で $y \geq 0.025$ 、 $z \leq 0.15$ 、特に $z \leq 0.10$ であるもの、上記②式で示されるものも含む)から構成する場合、その空気極に電子-イオン混合伝導性を示す本発明の5/4元系材料(①式で $z > 0.15$ のもの、 $y = 0$ の場合を含む)を使用すると、SOFCの電解質と空気極が同種の材料から構成されることになり、SOFCの性能が向上する。

【0057】この点を詳しく説明すると、従来のSOFCでは電解質と空気極が異種の材料から構成されている[例えば、電解質がYSZで、空気極は $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ ]。この場合には、原子レベルで微視的に見ると、電解質と空気極との界面に両層の材料が混じり合ったごく薄い界面層が生成し、その界面抵抗による電圧損のために、出力が低下する。電解質と空気極を同種の材料から構成すると、界面層の生成が抑制され、界面抵抗が小さくなる。

【0058】界面抵抗の問題に加えて、電解質と空気極が異種の材料である場合には、両者の熱膨張率が異なるため、昇温時や降温時に加わる熱応力が大きくなる。この問題も、電解質と空気極を同種の材料から構成することにより著しく低減する。

【0059】上記の界面抵抗や熱応力は、電解質と空気極との間に、これらの2材料の中間の組成を持つ1または2以上の中間層を設けて、電解質から空気極に組成が徐々に変化するようにすると、さらに抑制することができる。

【0060】燃料極は、上述したように従来より使用されてきた各種材料から構成できるが、特に好ましい燃料

極の材料は、(1) Niと、(2) 一般式:  $\text{Ce}_{1-m}\text{C}_m\text{O}_3$  (式中、CはSm、Gd、YおよびCaの1種もしくは2種以上を意味し、 $m = 0.05 \sim 0.4$ )で示される化合物とからなるものである。両者の割合は、(1):(2)の体積比が95:5~20:80の範囲内であることが好ましい。より好ましくはm値が0.1~0.3であり、(1):(2)の体積比が90:10~40:60である。

【0061】SOFCの構造は特に制限されず、円筒型でも平板型でもよく、また平板型の場合はスタック型と一体焼結型(モノリス型)のいずれでもよい。いずれの場合も、電解質層を空気極と燃料極とで挟んだ3層の積層体(電解質層は片面が空気極層に、他面が燃料極層に接する)が基本セル構造になる。電解質層はガス不透過性であり、空気極と燃料極の各層は、ガスが通過できるように多孔質である。円筒型の場合には、円筒の内部と外部に分けて燃料ガス(例、水素)と空気(または酸素)が別々に供給され、多数の円筒型セルがその外面の一部に設けたインターコネクタを介して接続される。平板型の場合には、燃料ガスと空気を別々に供給できる流路を設けた概ね平板型のインターコネクタを利用してガスが供給される。このインターコネクタを上記の3層の積層構造からなる平板型セルと交互に積み重ねて多層化される。

【0062】SOFCの電極反応で律速となる反応の一つは、次式で示される空気極での酸素のイオン化である。  

$$1/2\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$$

この反応は、空気極と電解質と空気との界面で起こるため、この界面の面積が大きいほど反応量が多くなる。そのため、例えば、上記の3層構造物を平板ではなく、波型にすることがこれまでも行われてきた。

【0063】本発明の好適態様においては、図8に示すように、電解質層の両面に凹凸を形成し、この表面凹凸部に空気極または燃料極の材料を粒子状で付着させたセル構造を利用する。この場合、電解質層の本体部分はガス不透過性とする必要があるが、両面の表面に形成した凹凸部は多孔質であってもよい。この凹凸部の材料は、電解質と同じ材料(即ち、狭義の酸化物イオン伝導体)でもよいが、好ましくは電子-イオン混合伝導性を示す材料とする。例えば、空気極側の凹凸部を本発明に係る電子-イオン混合伝導性を示す材料( $z > 0.15$ )から構成することができる。その場合、この凹凸部に付着させた個々の粒子は、従来の空気極材料のような、電子性電気伝導が支配的な材料から構成することが好ましい。

【0064】このような構造は、電解質層の表面にまずイオン-電子混合伝導体粒子を焼付け、次にさらにその表面により微細な電子伝導体粒子を付着させ、焼付けることによって形成することができる。或いは、単にイオン-電子混合伝導体粒子と電子伝導体粒子の混合物を電解質層の表面に付着させ、焼付けることによっても、一定の割合で同様の構造を実現することができる。



【0065】従来の空気極の材料は、 $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ といった電子性電気伝導が支配的な（イオン輸率の低い）電子伝導体であるため、空気中の酸素を酸化物イオンにイオン化しても、空気極材料の中を通過して電解質へ酸化物イオンを送り込むとができない。そのため、この空気極材料を使用する場合には、図8の空気極側の表面凹凸部は電解質材料から構成し、空気極材料はこの表面凹凸部に粒子状で付着させることになる。その場合の酸素のイオン化は、図9(a)に示すように、電解質層と空気極粒子と空気の3相の界面、即ち、電解質層と空気極粒子の接合面の外縁（円周）に沿った一次元的な領域でしか起こらない。その結果、空気極の分極が大きくなり、SOFCの出力の低下が起こる。また、酸化物イオンを取込むために電解質層が空気と接している必要があるため、空気極が電解質層を完全に覆うことができず、付着量にも制限がある。従って、空気極の電子性電気伝導に依存する外部端子への電気的接続も不完全になり易い。或いは、十分な電気的接続を得るために、3相界面を粗に覆って空気極粒子同士をつなぐ導電材料の空隙に富む架橋構造が必要となるが、その場合にはその空隙構造がガスの通過に対して抵抗となる。

【0066】これに対し、本発明の空気極の材料はイオン-電子混合伝導性を示すため、この材料それ自体が空気中の酸素を酸化物イオンにイオン化することができる。そのため、上述したように、図8の空気極側の表面凹凸部を、この混合伝導性の空気極材料から構成し、この凹凸部に付着させる個々の粒子を従来の電子伝導体の空気極材料から構成することができる。その場合の酸素のイオン化は、図9(b)に示すように、混合伝導性材料の表面凹凸部と空気の2相の界面、即ち、この材料の外表面全体という二次元の領域で起こるため、イオン化効率が飛躍的に増大し、空気極の分極が防止できるため、SOFCの出力が向上する。イオン化により生成した酸化物イオンは、この混合伝導性空気極材料の酸化物イオン伝導性により空気極材料を伝わって電解質に流れる。また、この表面凹凸部を形成する混合伝導性空気極材料は電子性電気伝導も可能であり、外部端子に電気を流すことができるが、それを助けるために電子伝導体の粒子を空気極側の凹凸部の表面に付着させる。

【0067】燃料極は、上記のように、Niとセリア系材料( $\text{Ce}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_3$ )から構成することが好ましい。この場合も、酸化物イオン混合伝導体であるセリア系材料が燃料極側の表面凹凸部を構成し、その表面の個々の粒子を電子伝導体であるNiから構成する。この構成により、上述した空気極の場合と同様に、二次元的な領域で $\text{H}_2$ への酸化物イオンの受渡しが行われ、やはり $\text{H}_2\text{O}$ 生成反応の効率が著しく向上する。

【0068】電子-イオン混合伝導性を示す本発明の酸化物イオン伝導体 ( $z > 0.15$ ) は、ガス濃度差を利用するガス分離膜としても利用できる。ガス分離膜の場合に

は、膜の両側に外部から電位差を与える必要はなく、分離膜の両側のガス中の酸素濃度差が分離の駆動力となる。この酸素濃度差により、酸化物イオンが高濃度側から低濃度側に流れ、この流れを電気的に補償するために電子が逆方向に流れる。従って、酸化物イオン伝導性と一緒にある程度の電子性電気伝導もないと（即ち、電子-イオン混合伝導体でない）電子が流れないために機能しなくなる。

【0069】このガス分離膜は、酸素ばかりでなく、例えば、水や $\text{NO}_x$ の分解にも使用できる。水の場合、分離膜の表面で酸化物イオンと水素に分解すると、膜の両側で酸化物イオン濃度に差ができ、これが駆動力となって酸化物イオンの流れができ、水素は流れずに残るので、水から水素を製造することができる。 $\text{NO}_x$ の場合も、分解して $\text{NO}_x$ が無害化され、窒素と酸素に分離される。

【0070】その他、本発明の酸化物イオン伝導体は、電気化学的反応器や酸素同位体分離膜などにも利用可能である。

#### 【0071】

【実施例】（実施例1） $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、ならびに $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$ から選んだ遷移金属酸化物の各粉末を、 $\text{La}_{x_1}\text{Sr}_{x_2}\text{Ga}_{x_3}\text{Mg}_{x_4}\text{M}_{x_5}\text{O}_3$ （Mは遷移金属）を生ずる割合で配合し、よく混合した後、1000℃で6時間予備焼成した。この予備焼成した混合物を粉砕し、静水圧プレスにより厚み0.5 mm、直径15 mmのディスク状に圧縮成形し、成形体を1500℃で6時間焼成して焼結させた。得られた焼結体の結晶構造をX線回折により調べたところ、いずれもペロブスカイト型結晶構造を有していた。

【0072】得られた焼結体の電気伝導性は、ディスク形の焼結体から切断した直方体試料に、電極となる白金ペーストを塗布した後、白金線を接続して950～1200℃で10～60分間焼き付け、任意の酸素分圧と温度に調整可能な装置内で、直流四端子法または交流二端子法で抵抗値を測定することにより求めた。酸素分圧の調整は、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ 混合ガスを用いて行った。

【0073】測定結果を図2および図10に示す。図2は、酸素分圧が一定（ $10^{-5}$  atm）で、温度を変化させた場合の電気伝導度（伝導度のアレニウスプロット）を示す。図10は、温度が一定（950℃）で、酸素分圧を変化させた場合の電気伝導度（伝導度の酸素分圧依存性）を示す。図2については既に説明したが、遷移金属がCo、Fe、NiまたはCuであると、Mgの一部を遷移金属で置換することにより、少なくとも低温側では伝導性が大きく向上することがわかる。

【0074】図10からは、遷移金属がNi、CuまたはMnであると、伝導性が酸素分圧により変動するが、遷移金属がCoまたはFeであると、酸素分圧が変動してもほぼ一定の高い伝導性を保持していることがわかる。

【0075】遷移金属がCoである化合物について、イオン輸率を測定した結果を図5に電気伝導率と一緒に示す。このイオン輸率は、仕切りにより試料の両端の雰囲気酸素分圧を互いに異なる既知の値にして酸素濃度電池を作製し、この電池の起電力を測定すると共に、同条件の理論起電力をネルンスト式から求め、起電力の測定値の理論起電力に対する比として求めた。遷移金属がCo以外であっても、図5とほぼ同様の傾向が認められ、Mgに対する遷移金属の割合が増大すると、電気伝導性は増大し、イオン輸率は低下した。しかし、電気伝導性の増大は対数的増大であるので、イオン輸率の低下よりずっと大きい。従って、イオン輸率が低下しても、酸化物イオン伝導性の絶対値は増大しているのである。

【0076】(実施例2) 実施例1と同様にして、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Co}_z\text{O}_3$ の焼結体からなる酸化物イオン伝導体を作製し、酸素分圧 $10^{-5}$  atmで温度を変化させて電気伝導性を測定した。測定結果(伝導度のアレニウスプロット)を図11に示す。

【0077】(実施例3) 実施例1と同様にして、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Co}_z\text{O}_3$  (式中 $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ または $0.3$ )の焼結体からなる酸化物イオン伝導体を作製し、温度または酸素分圧を変化させて電気伝導度を測定した。950℃における $x$ の値と電気伝導性との関係を図3に示す。伝導度のアレニウスプロット(酸素分圧 $10^{-5}$  atm)と酸素分圧依存性(温度950℃)をそれぞれ図12(a)および(b)に示す。酸素分圧依存性は $x$ 値によって挙動が変化することが注目される。

【0078】(実施例4) 実施例1と同様にして、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Co}_z\text{O}_3$  (式中、 $y+z=0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ または $0.3$ 、 $y:z=11.5:8.5$ )の焼結体からなる酸化物イオン伝導体を作製し、温度を変えて電気伝導度とイオン輸率を測定した。各( $y+z$ )値における伝導度のアレニウスプロット(酸素分圧 $10^{-5}$  atm)を図4(c)に示す。950℃における( $y+z$ )値と電気伝導性との関係を図4(a)に、またイオン輸率との関係を図4(b)に示す。

【0079】(実施例5) 実施例1と同様にして、 $\text{Ln}_x\text{A}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Bi}_z\text{Co}_z\text{O}_3$ なる組成で、Ln、A、Biの各金属原子を変更した焼結体からなる酸化物イオン伝導体を作製し、その電気伝導性を測定した。酸素分圧 $10^{-5}$  atm、950℃での電気伝導度( $\sigma/\text{Scm}^{-1}$ )は次の通りであった。

【0080】① $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Co}_z\text{O}_3$

$\text{Ln}=\text{La}: 0.53$

$=\text{Pr}: 0.49$

$=\text{Nd}: 0.36$

$=\text{Ce}: 0.08$

$=\text{Sm}: 0.05$

② $\text{La}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Co}_z\text{O}_3$

$\text{A}=\text{Sr}: 0.53$

$=\text{Ca}: 0.24$

$=\text{Ba}: 0.22$

③ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_{1-y}\text{Bi}_z\text{Co}_z\text{O}_3$

$\text{Bi}=\text{Al}: 0.12$

$=\text{Mg}: 0.53$

$=\text{In}: 0.23$

(実施例6) 実施例1と同様にして、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Fe}_z\text{O}_3$  ( $z=0\sim 0.2$ )の焼結体からなる酸化物イオン伝導体を作製した。得られた焼結体の結晶構造をX線回折により調べたところ、いずれもペロブスカイト型結晶構造を有していた。

【0081】この酸化物イオン伝導体の温度950℃、酸素分圧 $10^{-5}$  atmにおける電気伝導性の測定結果は、図6に示した通りである。この図から、前述したように $z=0.01\sim 0.15$ の範囲内の場合に高い電気伝導性が得られることがわかる。また、上記組成において $z=0.03$ の場合の電気伝導性の温度変化および酸素分圧依存性は、それぞれ図7(a)および(b)に示した通りである。この酸化物イオン伝導体は、広い温度範囲および酸素分圧の範囲で高い電気伝導性とイオン輸率を示すことがわかる。

【0082】

【発明の効果】本発明によれば、従来の代表的な酸化物イオン伝導体である安定化ジルコニアより酸化物イオン伝導性が高いのはもちろん、それより酸化物イオン伝導性が高いAサイトとBサイトに非遷移金属だけをドーブした4元系複合酸化物に比べても、酸化物イオン伝導性がさらに高く、また酸化物イオン伝導性と電子伝導性の割合、即ち、イオン輸率を容易かつ自由に制御することができる酸化物イオン伝導体の実現できる。従って、電気伝導性が高く、かつイオン輸率が0.9以上と高い、狭義の酸化物イオン伝導体として有用な材料だけでなく、電子-イオン混合伝導体として有用な材料も得られる。

【0083】イオン輸率が高い本発明の酸化物イオン伝導体は、安定化ジルコニアより低温でも使用でき、かつ酸素雰囲気から水素雰囲気に至る全ての酸素分圧下で高い酸化物イオン伝導性を示すので、固体酸化物型燃料電池の電解質、酸素センサー等のガスセンサー、および電気化学式酸素ポンプ用酸素分離膜として有用であり、従来より高性能の製品を実現できる可能性がある。特に、上記②式で示される酸化物イオン伝導体は、広い温度範囲および純酸素雰囲気から実質的な水素雰囲気に及ぶ非常に広い酸素分圧で高い酸化物イオン伝導性を保持する点で非常に有利である。

【0084】また、電子-イオン混合伝導性を示す本発明の酸化物イオン伝導体は、固体酸化物型燃料電池の空気極や、ガス濃度差を利用するガス分離膜として利用できる。特に、この電子-イオン混合伝導性を示す本発明の酸化物イオン伝導体を空気極とし、上記のイオン輸率の高い本発明に係る狭義の酸化物イオン伝導体を電解質

としてSOFCを構築すると、界面抵抗が減少するため、SOFCの高出力化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

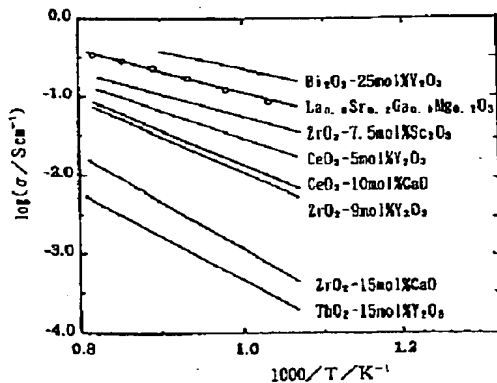
【図1】従来の代表的な酸化物イオン伝導体と、 $\text{La}_{x-1}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-z}$ なる組成を持つ4元系複合酸化物からなるペロブスカイト型酸化物イオン伝導体の電気伝導性を示すグラフである。

【図2】図1の4元系ペロブスカイト型酸化物イオン伝導体のMgの一部を遷移金属で置換した、5元系複合酸化物からなる電気伝導性を、4元系のものと比較して示すグラフである。

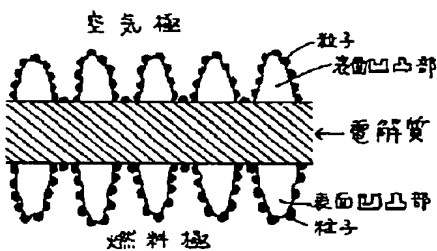
【図3】本発明に係る5元系複合酸化物からなる酸化物イオン伝導体のAサイトのドーパ原子であるA原子(Sr)の割合(x値)と電気伝導性との関係を示すグラフである。

【図4】図4(a)は、本発明に係る5元系複合酸化物からなる酸化物イオン伝導体のBサイトのドーパ原子の割合、即ち、B1原子+B2原子の合計原子比(y+z、但しy:z=11.5:8.5)と、電気伝導性との関係を示すグラフであり、図4(b)は、同上(y+z)値とイオン輸率との関係を示すグラフであり、図4(c)は、様々な(y+z)値を有する5元系複合酸化物からなる酸化物イオン伝導体の電気伝導性と温度の関係を示すグラフである。

【図1】



【図8】



【図5】本発明に係る5/4元系複合酸化物からなる酸化物イオン伝導体のBサイトのドーパ原子のうち遷移金属であるB2原子の割合(z値)と電気伝導性およびイオン輸率との関係を示すグラフである。

【図6】 $\text{La}_{x-1}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Fe}_z\text{O}_{3-z}$ で示される複合酸化物の電気伝導性(950℃、酸素分圧 $=10^{-5}$  atm)をz値に対して示すグラフである。

【図7】 $\text{La}_{x-1}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Fe}_z\text{O}_{3-z}$ で示される本発明の酸化物イオン伝導体の電気伝導性の酸素分圧 $10^{-5}$  atmにおける温度変化(a)と950℃における酸素分圧依存性(b)を示す。

【図8】表面凹凸を設けた固体酸化物型燃料電池のセル構造の模式的断面図である。

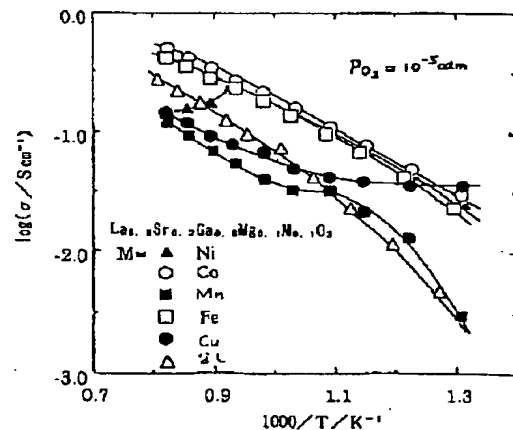
【図9】上記セル構造の電解質層と空気極の界面を示す説明図である。

【図10】本発明に係る5元系複合酸化物からなる酸化物イオン伝導体の電気伝導性の酸素分圧依存性を示すグラフである。

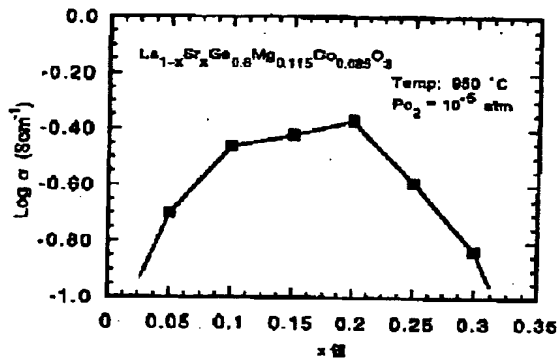
【図11】本発明に係る別の5元系複合酸化物からなる酸化物イオン伝導体の電気伝導性の温度変化を示すグラフである。

【図12】本発明に係る別の5元系複合酸化物からなる酸化物イオン伝導体の電気伝導性の温度変化(a)および酸素分圧依存性(b)を示すグラフである。

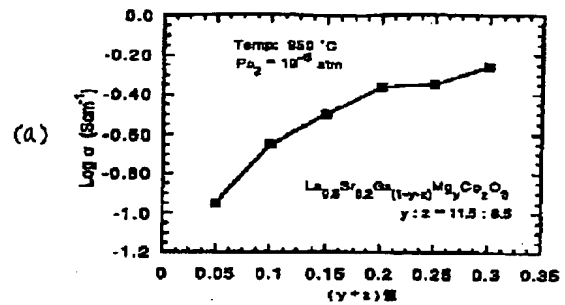
【図2】



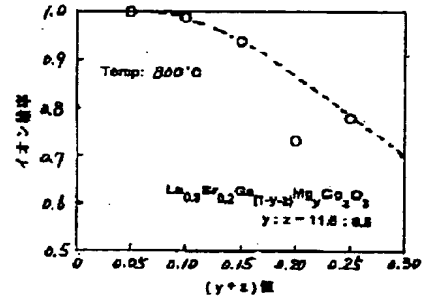
【図 3】



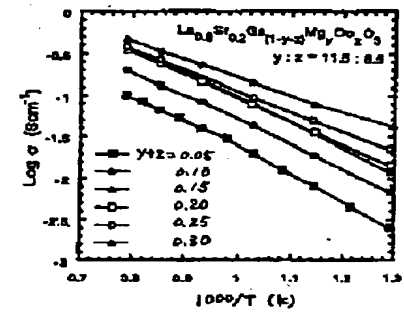
【図 4】



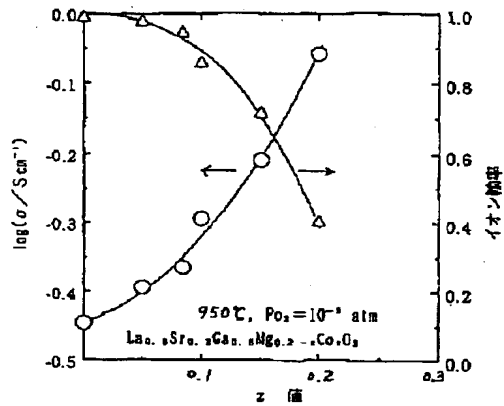
(b)



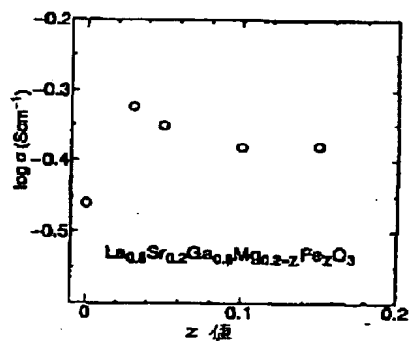
(c)



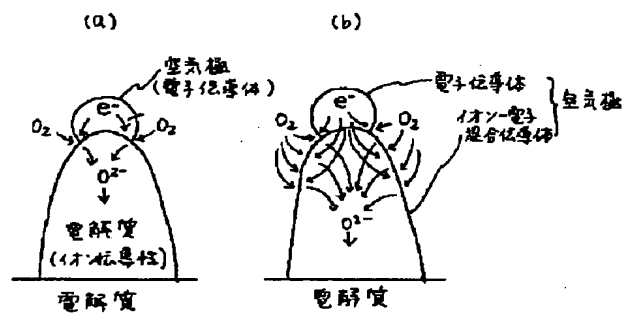
【図 5】



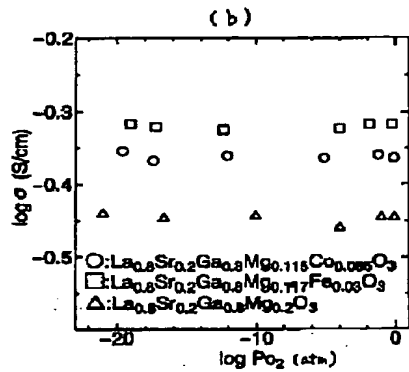
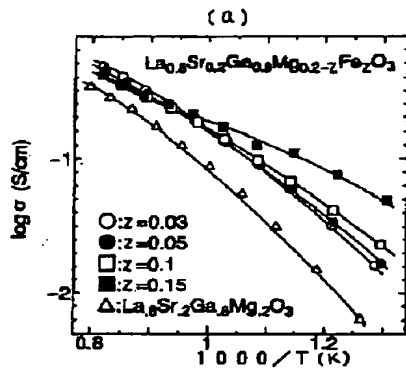
【図 6】



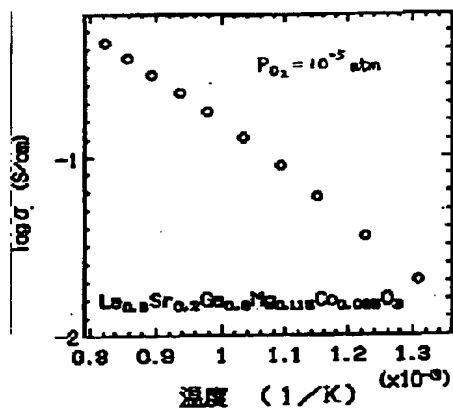
【図 9】



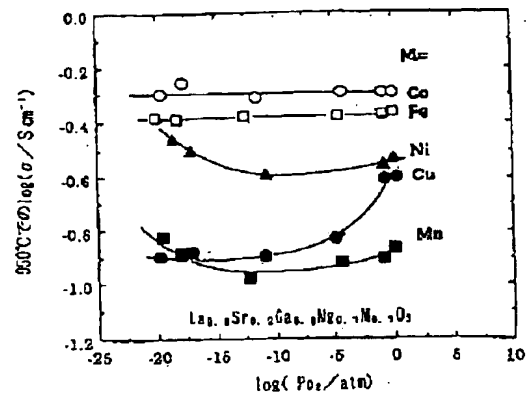
【図 7】



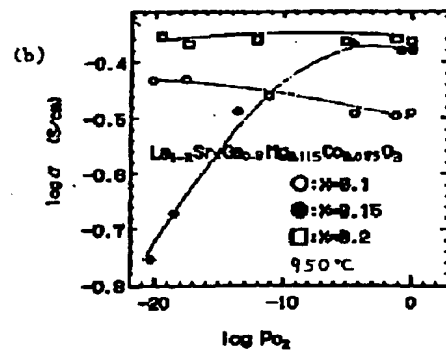
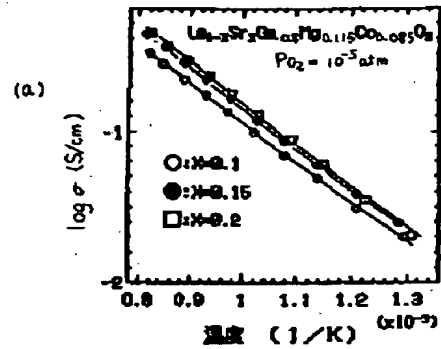
【図 11】



【図 10】



【図 12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. °

H01M 8/12

識別記号

庁内整理番号

F 1

H01M 8/12

技術表示箇所